

## 포토마스크 펠리클 제조를 위한 Aluminum Frame 표면 세정공정 연구

김현태<sup>1</sup> · 김향란<sup>1</sup> · 김민수<sup>1</sup> · 이준<sup>1</sup> · 장성해<sup>1</sup> · 최인찬<sup>1</sup> · 박진구<sup>1,2†</sup>

<sup>1</sup>한양대학교 바이오테크놀로지학과, <sup>2</sup>한양대학교 재료공학과

### Study on Aluminum Frame Surface Cleaning Process for Photomask Pellicle Fabrication

Hyun-Tae Kim<sup>1</sup>, Hyang-Ran Kim<sup>1</sup>, Min-Su Kim<sup>1</sup>, Jun Lee<sup>1</sup>, Sung-Hae Jang<sup>1</sup>, In-Chan Choi<sup>1</sup> and Jin-Goo Park<sup>1,2†</sup>

<sup>1</sup>Department of Bionano Technology, Hanyang University

<sup>2</sup>Department of Metallurgy & Materials Engineering, Hanyang University

(Received April 29, 2015 : Revised August 3, 2015 : Accepted August 6, 2015)

**Abstract** Pellicle is defined as a thin transparent film stretched over an aluminum (Al) frame that is glued on one side of a photomask. As semiconductor devices are pursuing higher levels of integration and higher resolution patterns, the cleaning of the Al frame surface is becoming a critical step because the contaminants on the Al frame can cause lithography exposure defects on the wafers. In order to remove these contaminants from the Al frame, a highly concentrated nitric acid (HNO<sub>3</sub>) solution is used. However, it is difficult to fully remove them, which results in an increase in the Al surface roughness. In this paper, the pellicle frame cleaning is investigated using various cleaning solutions. When the mixture of sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), hydrofluoric acid (HF), hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), and deionized water with ultrasonic is used, a high cleaning efficiency is achieved without HNO<sub>3</sub>. Thus, this cleaning process is suitable for Al frame cleaning and it can also reduce the use of chemicals.

**Key words** lithography, photomask, pellicle, aluminum alloys, SMUT, ultrasonic cleaning.

## 1. 서 론

반도체 공정에서 노광 공정은 반도체 소자 제작을 위한 핵심적인 공정이다. 노광 공정은 패턴이 형성되어 있는 포토마스크에 레이저가 통과하여 웨이퍼 위에 패턴을 형성하는 공정으로서 포토마스크 표면의 오염 입자는 패턴의 결함을 발생시키는 주요 원인이 된다. 이러한 오염 입자를 방지하기 위해 펠리클이 사용된다.<sup>1)</sup> 펠리클은 노광 공정 중에 발생하는 오염 입자가 포토마스크 표면에 오염되는 것을 방지하여 패턴결함을 최소화한다. 그러나 최근 반도체 공정에 요구되고 있는 오염 입자의 크기와 개수 기준이 감소함에 따라 펠리클 표면에 오염 입자에 대한 관리 기준이 엄격해지고 있다. 따

라서 펠리클 제조 공정 중에 발생하는 오염 물질을 억제하고 제거하기 위해서는 단계별 제조 공정의 문제점을 파악하고 그에 따른 오염 물질 발생을 최소화시켜야 한다.

펠리클의 제조 공정을 살펴보면 크게 광원을 투과할 수 있는 멤브레인 제조 공정과 포토마스크와 부착되는 알루미늄 프레임 제조 공정으로 나눌 수 있다. 특히, 프레임 제조 공정 중 알루미늄 합금의 형상 가공 후 발생하는 산화막을 제거하기 위해 염기성 수용액이 사용된다. 그러나 이 염기성 수용액은 프레임 표면에 SMUT과 합금 내의 개재물 형성에 원인이 된다.<sup>2)</sup> 이렇게 형성된 SMUT과 합금 내 개재물은 후속 공정에서 오염물 생성의 원인이 되기 때문에 반드시 제거되어야 한다.<sup>3-5)</sup>

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : [jgpark@hanyang.ac.kr](mailto:jgpark@hanyang.ac.kr) (J.-G. Park, Hanyang Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

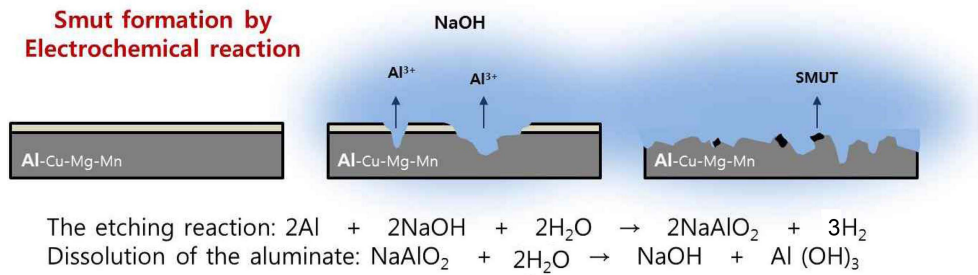


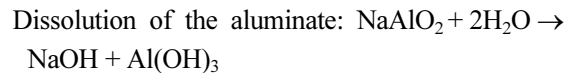
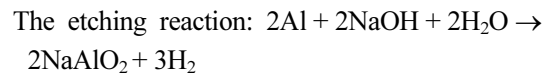
Fig. 1. Schematic of smut formation by electrochemical reaction.

이러한 SMUT의 생성 원리를 Fig. 1에 나타내었다. Al 합금의 경우 양쪽성 금속으로서 산과 알칼리와 모두 반응하여 산화·환원 반응을 일으킬 수 있으며, 이 중 특히 산화 반응이 일어나면 그 표면에 산화막이 제거되고 Al 표면이 식각되는 동시에 세정액과 반응하여 표면에 화합물 형태로 환원되고, 이것이 오염물이 되어 문제를 일으킨다.

SMUT과 합금 내 개재물을 제거하기 위해 다양한 산 용액이 쓰이고 있는데, 일반적으로 질산( $\text{HNO}_3$ ) 원액이 사용 된다. 질산은 스테인레스강, 알루미늄, 구리 등 제품의 표면 처리시, 손상이 없으면서 매끄러운 표면을 얻을 수 있어 다양한 공정에 사용되고 있으며, 특히 알루미늄 소재의 종류에 관계없이 우수한 제거 효능을 갖는 것으로 알려져 왔다.<sup>6)</sup> 고농도의 산 용액의 사용에도 불구하고 표면에 SMUT과 합금 내 개재물이 완벽하게 제거되지 않을 뿐만 아니라 프레임 표면의 거칠기 또한 증가하게 되는 문제가 발생한다. 또한, 질산을 사용하게 되면 질산성 질소와 암모니아성 기체를 발생시켜 환경적인 측면에서 문제가 된다.

금속의 종류마다 전위와 pH에 따라 안정하게 존재하게 상태가 달라지게 된다. 예를 들어 알루미늄의 경우 pH 4.0 ~ pH 9.0에서는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 형태로 존재하게 된다.

반면에 이 영역보다 pH가 높아지게 되면  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는  $\text{AlO}_2^-$ 의 이온 형태로 바뀌게 되고, pH가 낮아지게 되면  $\text{Al}^{3+}$  형태로 존재하게 된다.<sup>7,8)</sup> 마찬가지로 마그네슘 경우에도 pH 11 영역 이상에서는  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 가 안정한 상태이지만 이 영역 이하에서는  $\text{Mg}^{2+}$  상태로 존재한다.<sup>9,10)</sup> 이것을 바탕으로 SMUT과 합금 내 개재물이 염기성 수용액에 의해 형성되고 산 용액에 의해 제거되는 원리를 Fig. 2에 나타내었다. 염기성 수용액에 의해 알루미늄과 알루미늄이 식각이 되고 동시에 알루미늄 합금 내에 있는 금속속도 용해된다. 용액 속에 용존 되어 있던 금속 이온(-)로 대전된 알루미늄 합금 표면에 화합물 형태로 환원되고 이를 SMUT이라 하고, 형성된 SMUT은 산 용액에서 산화-환원 반응에 의해 제거 된다.<sup>2)</sup>



따라서 본 연구에서는 위와 같은 문제점을 보완하기 위하여 SMUT과 합금 내 개재물의 생성과 제거 메커니즘을 규명하고 이를 바탕으로 알루미늄 프레임의 특성을 유지하면서 효과적인 SMUT 및 합금 내 개재물 제거를 위해 다양한 세정 용액을 이용해 알루미늄 프레임 세정 평가를 진행하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 형상 가공 후 표면 처리된 알루미늄( $0.5\text{ cm} \times 2.0\text{ cm}$ ) 시편을 사용하였다. 사용된 알루미늄 프레임의 종류는 Al 7075 합금으로 알루미늄-아연-구리-마그네슘(Al-Zn-Cu-Mg)으로 이루어져 있다. 알루미늄 프레임에 많은 양의 SMUT 및 합금 내 개재물을 형성시키기 위해 수산화나트륨( $\text{NaOH}$ , DUKSAN PURE CHEMICALS Co.)을 이용하여 염기성 식각 공정을 진행하였다. 염기성 식각 공정은 6.8 mg/mg의 수산화나트륨 농도에서 온

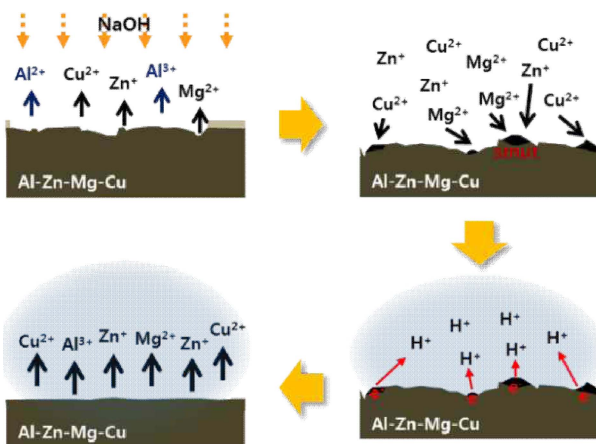


Fig. 2. Schematic of mechanism of smut formation and removal.

도와 시간은 각각 50 °C, 40초 조건에서 진행된 후, 초순수를 이용해 rinse 공정을 진행 후 질소 가스를 이용해 건조를 하였다. 앞서 수산화나트륨에 의해 식각된 알루미늄 프레임에 이용해 SMUT 및 합금 내 개재물 제거 실험을 진행하였다. SMUT 및 합금 내 개재물 제거하기 위해 질산(HNO<sub>3</sub>, 70 %, DONGWOO FINE CHEM) 원액, 질산 10 vol%, 과산화수소 5 vol% (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 38 %, DONGWOO FINE CHEM), 초순수 혼합 용액, 황산 5.5 vol% (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 96 %, DONGWOO FINE CHEM), 불산 0.4 vol% (HF, 49 %, J.T.Baker Co.), 과산화수소 1.4 vol%, 초순수 혼합 용액의 다양한 세정 용액이 사용되었다. 세정 시간은 30초, 60초, 120초이고, 상온에서 실험을 진행하였다. 또한 초음파(Ultrasonic, POWER SONIC 420, HWASIN TECH Co.)를 적용하여 물리적인 힘을 통한 세정 평가를 진행하였다. 초음파가 적용된 시간은 각각 5분과 10분이다. 각각의 세정 조건에서 세정된 알루미늄 프레임은 광학현미경(LV-100D, Nikon, Japan)과 FE-SEM(MIRA3, TESCAN, Czech)을 이용해 표면을 관찰하였다. 또한 알루미늄 프레임의 특성 변화를 확인하기 위해 조도 측정기(SJ-210, Mitutoyo, Japan)를 이용해

표면 조도를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 아무것도 처리하지 않은 표면과 수산화나트륨(NaOH)을 처리한 표면의 광학현미경 사진이다. 염기성 수용액 내에서 식각 공정을 진행하게 되면 염기성 수용액 내에 존재하는 OH<sup>-</sup> 이온에 의해 프레임 표면이 검게 산화된 것을 확인할 수 있다. 또한 Fig. 4은 EDAX (MIRA3, TESCAN, Czech)를 이용하여 알루미늄 프레임 표면의 성분 분석 결과로 염기성 수용액 내에서 식각 공정 전과 후의 존재하는 SMUT 및 합금 내 개재물의 성분은 비슷하나 표면에 산소 성분이 증가한 것을 볼 수 있다.

Fig. 5은 세정 시간과 용액에 따른 프레임 표면의 FE-SEM 이미지를 보여 준다. Fig. 5(a)의 경우, 질산 원액을 이용해 알루미늄 프레임을 세정한 경우로 시간이 증가할수록 SMUT과 합금 내 개재물이 제거되지만 시간에 따른 제거 정도가 큰 차이를 보이지 않음을 볼 수 있다. Fig. 5(b)는 질산 10 vol%, 과산화수소 5 vol%, 초

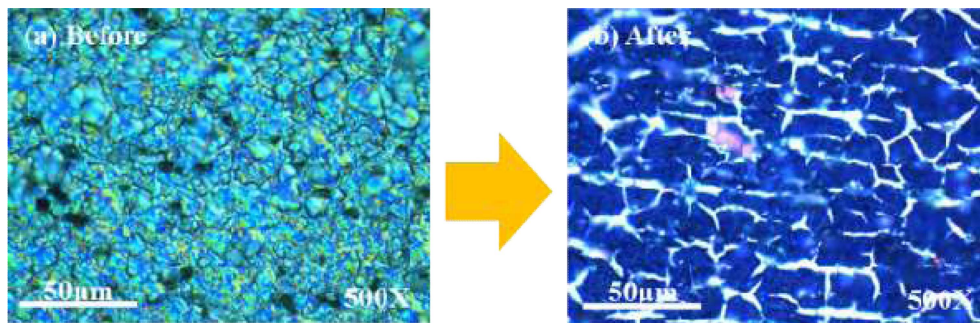


Fig. 3. Optical Microscope images of Al frame surface: (a) before NaOH pretreatment, (b) after.

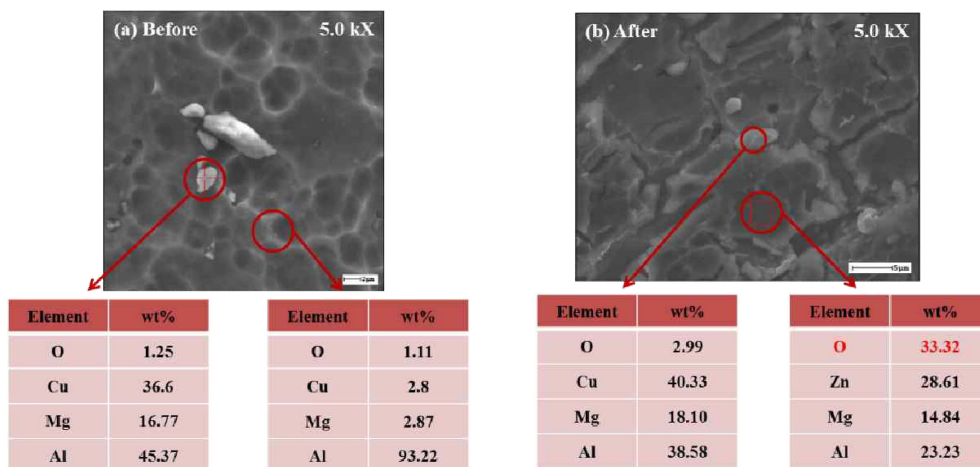
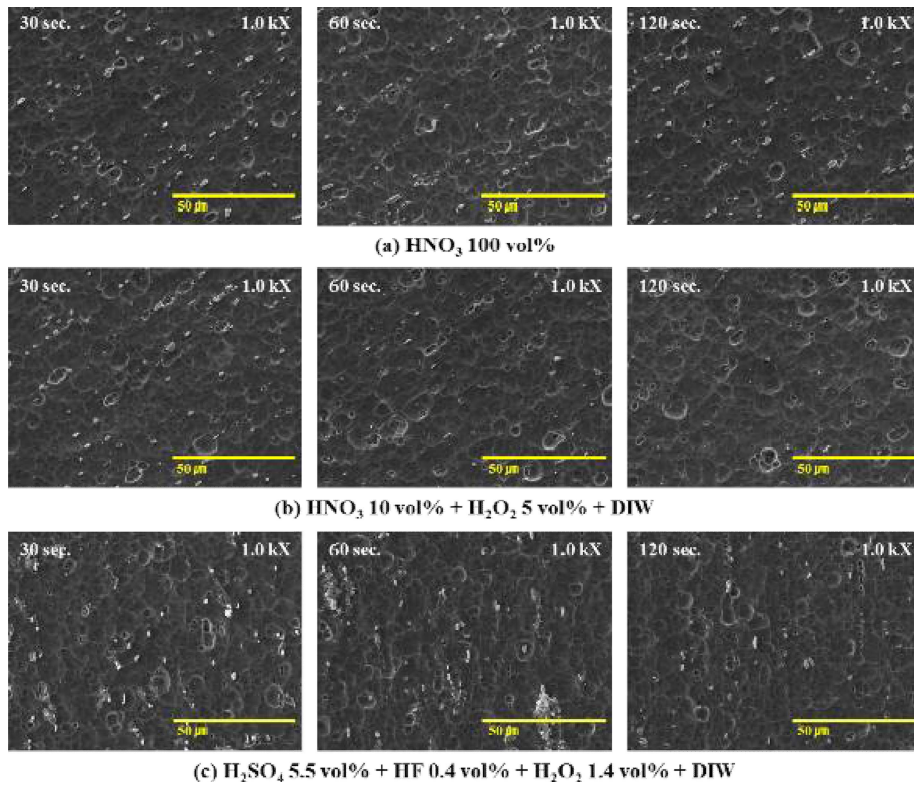
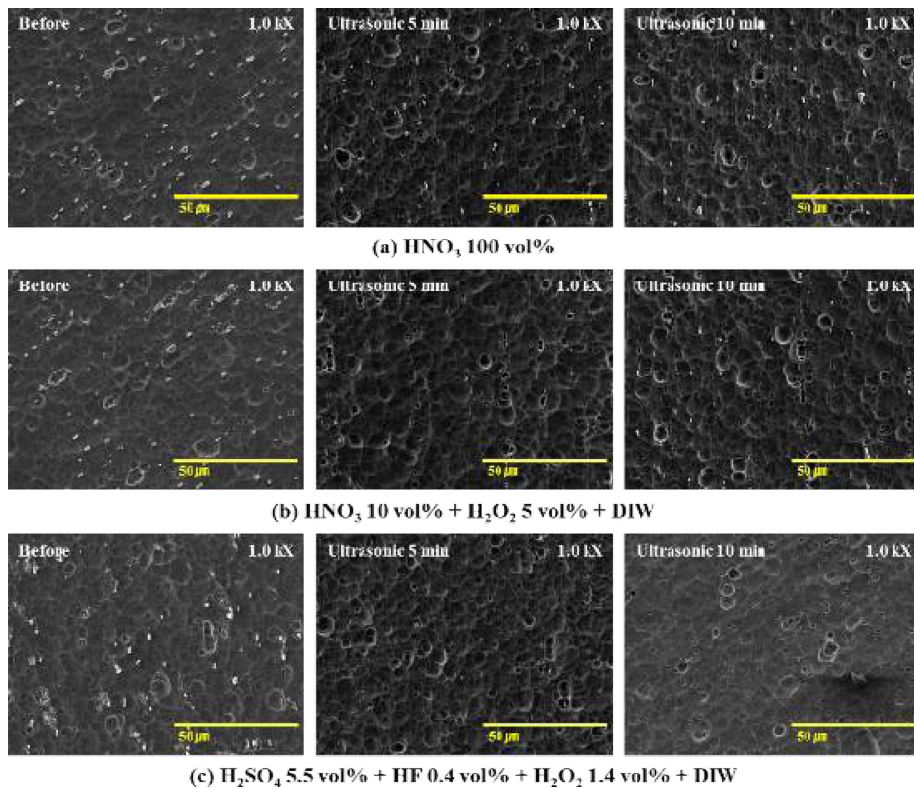


Fig. 4. EDAX analysis of Al frame surface: (a) before NaOH pretreatment, (b) after.



**Fig. 5.** FE-SEM images of Al frame surface: (a)  $\text{HNO}_3$  100 vol%, (b)  $\text{HNO}_3$  10 vol% +  $\text{H}_2\text{O}_2$  5 vol% + DIW and (c)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5.5 vol% + HF 0.4 vol% +  $\text{H}_2\text{O}_2$  1.4 vol% + DIW solutions.



**Fig. 6.** FE-SEM images of Al frame surface: (a)  $\text{HNO}_3$  100 vol%, (b)  $\text{HNO}_3$  10 vol% +  $\text{H}_2\text{O}_2$  5 vol% + DIW and (c)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5.5 vol% + HF 0.4 vol% +  $\text{H}_2\text{O}_2$  1.4 vol% + DIW solutions after ultrasonic cleaning (5 min, 10 min).

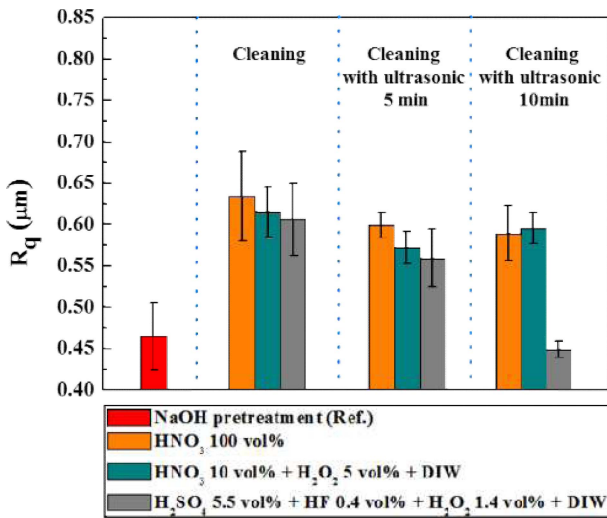


Fig. 7. Surface roughness of Al at different cleaning solutions.

순수가 혼합된 용액을 이용해 알루미늄 프레임을 세정한 경우로서 질산 원액을 사용하여 세정했을 때보다 제거되는 SMUT 및 합금 내 개재물의 양이 많은 것을 볼 수 있다. 특히, 120초 이후에는 알루미늄 프레임 표면에 잔류하고 있던 SMUT 및 합금 내 개재물이 대부분 제거된 것을 확인하였다. Fig. 5(c)의 경우는 황산 5.5 vol%, 불산 0.4 vol%, 과산화수소 1.4 vol% 그리고 초순수 혼합 용액을 이용하여 세정한 경우로 마찬가지로 시간이 증가할수록 제거되는 정도가 증가되지만 Fig. 5(b)의 경우보다 제거되는 양이 적은 것을 볼 수 있다. 앞선 결과들을 통해 화학 용액만을 이용해 알루미늄 프레임을 세정하게 되면 표면에 잔류하고 있는 SMUT 및 합금 내 개재물이 완벽하게 제거되지 않는 것을 확인하였다. Fig. 6는 앞서 세정 용액에 따른 제거 정도가 가장 적은 30초 세정한 알루미늄 프레임을 이용해 물리적인 힘인 초음파를 적용해 알루미늄 프레임 표면을 FE-SEM으로 관찰한 그림이다. Fig. 6(a)의 경우는 질산 원액으로 세정한 후, 초음파를 적용한 경우로서 질산 원액만을 사용했을 때보다 제거되는 양이 증가하였다. 하지만 초음파를 적용하는 시간이 증가하게 되면 오히려 알루미늄 프레임 표면에 SMUT 및 합금 내 개재물이 증가하는 것을 볼 수 있다. Fig. 6(b)는 질산 10 vol%, 과산화수소 5 vol%, 초순수 혼합 용액으로 세정한 후, 초음파를 적용한 경우로 (a)의 경우와 마찬가지로 혼합 용액만을 사용했을 때보다 제거되는 양이 증가하였지만 초음파 적용 시간이 증가할수록 표면에 SMUT 및 합금 내 개재물이 증가하는 경향을 보였다. 반면의 Fig. 6(c)의 경우, 초음파 적용 시간이 증가할수록 제거되는 양이 증가하는 것을 볼 수 있다. 특히, 초음파를 10분 적용한 경우 알루미늄 표면에 SMUT 및 합금 내 개재물이 완

벽하게 제거되었다.

다음은 알루미늄 프레임의 특성 변화를 확인하기 위해 Fig. 7에서는 세정 조건에 따른 표면 조도를 그래프로 나타내었다. 수산화나트륨을 이용한 염기성 식각 공정을 한 알루미늄 프레임은 0.464  $\mu\text{m}$ 의 표면 조도 값을 가졌다. 화학 용액만을 이용하여 세정 공정을 진행하게 된 경우에는 평균 0.619  $\mu\text{m}$ 으로 표면 조도가 증가하였다. 하지만 초음파를 적용하면 질산 원액과 질산 10 vol%, 과산화수소 5 vol%, 초순수 혼합 용액의 경우에는 표면 조도가 감소하다가 증가하는 경향을 보였다. 반면에 황산 5.5 vol%, 불산 0.4 vol%, 과산화수소 1.4 vol%, 초순수 혼합 용액의 경우 초음파 적용 시간이 증가할수록 표면 조도가 감소해 10분 적용했을 때에는 0.449  $\mu\text{m}$ 으로 염기성 식각 공정을 했을 때보다 낮은 표면 조도 값을 가졌다. 이것은 세정 후 남아있는 SMUT 및 합금 내 개재물 양과도 관련이 있는데, Fig. 6에서 살펴본 것처럼 표면에 오염 물질이 적을수록 표면 조도가 낮아지는 경향을 보이는 것을 알 수 있다. 결과적으로 황산 5.5 vol%, 불산 0.4 vol%, 과산화수소 1.4 vol%, 초순수 혼합 용액에 초음파를 적용한 조건에서 가장 우수한 세정 효과를 얻었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 알루미늄 프레임 제조 시 발생하는 SMUT 및 합금 내 개재물 제거를 위한 세정 용액 및 방법에 대해 연구하였다. 세정 조건에 따른 표면 분석을 위해 광학현미경과 FE-SEM을 통하여 표면을 관찰하였고, 표면 조도를 통해 알루미늄 프레임의 특성 변화를 확인하였다. 세정 용액으로는 질산 원액, 질산 10 vol%, 과산화수소 5 vol%, 초순수 혼합 용액 및 황산 5.5 vol%, 불산 0.4 vol%, 과산화수소 1.4 vol%, 초순수 혼합 용액을 사용하였다. 또한 물리적인 힘을 통한 제거 정도를 확인하기 위해 초음파를 적용하였다. 시간이 증가할수록 제거되는 SMUT 및 합금 내 개재물의 양이 증가하는 것을 볼 수 있었다. 특히, 황산 5.5 vol%, 불산 0.4 vol%, 과산화수소 1.4 vol% 그리고 초순수 혼합 용액의 경우는 초음파 세정을 적용하게 되면 알루미늄 표면의 SMUT 및 합금 내 개재물들이 완전히 제거되는 것을 확인하였다. 본 연구를 통하여 초음파 세정을 적용함으로써 세정 용액의 농도를 낮춰 친환경 세정 용액 및 비용 절감이 가능할 것으로 보인다.

#### Acknowledgements

This work was supported by the Future Semiconductor

Device Technology Development Program #10045366 funded By MOTIE(Ministry of Trade, Industry & Energy) and KSRC(Korea Semiconductor Research Consortium).

## References

1. R. C. Jaeger, Introduction to Microelectronic Fabrication, 5th ed., p.17-25, Prentice-Hall, Inc., USA (2002).
2. S. T. Choo and S. K. Choi, KR Patent No. 10-0519463 (2005).
3. A. de Frutos, M. A. Arenas, Y. Liu, P. Skeldon, G. E. Thompson and J. de. Damborenea, Surf. Coat. Technol., **202**, 3797 (2008).
4. K. J. H. Nelson, A. E. Hughes, R. J. Taylor, B. R. W. Hinton, L. Wilson and M. Henderson, Mater. Sci. Technol., **17**, 1211 (2001).
5. C. Dunbar, ASM Handbook, Volume 05 - Surface Engineering, p.335-338, ASM International Handbook Committee, ASM Handbook, USA (1994).
6. S. T. Choo and S. K. Choi, Clean Technol., **9**, 57 (2003).
7. J. R. Davis, Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys, p.251-259, ASM International, USA (1999).
8. T. J. O'Keefe and P. Yu, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, p.7774-7781, Elsevier, Netherlands (2001).
9. R. W. Revie, Uhlig's Corrosion Handbook, 2nd ed., John Wiley & Sons Inc., USA (2000).
10. V. Fournier, P. Marcus and I. Olefjord, Surf. Interface Anal., **34**, 494 (2002).

1. R. C. Jaeger, Introduction to Microelectronic Fabrication, 5th ed., p.17-25, Prentice-Hall, Inc., USA (2002).
2. S. T. Choo and S. K. Choi, KR Patent No. 10-0519463 (2005).
3. A. de Frutos, M. A. Arenas, Y. Liu, P. Skeldon, G. E. Thompson and J. de. Damborenea, Surf. Coat. Technol., **202**, 3797 (2008).
4. K. J. H. Nelson, A. E. Hughes, R. J. Taylor, B. R. W. Hinton, L. Wilson and M. Henderson, Mater. Sci.